

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-208254

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

H05B 33/04

H05B 33/12

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 11-004682

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 11.01.1999

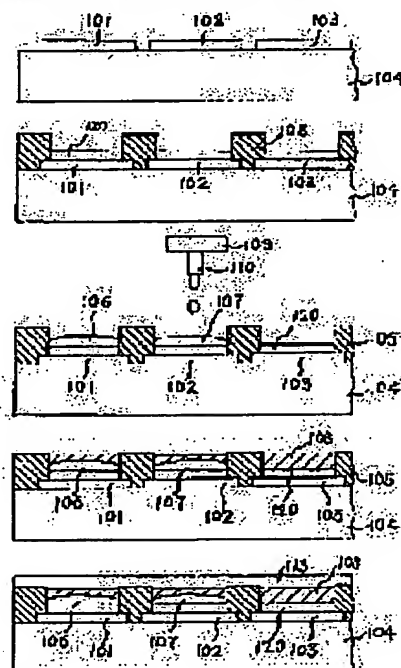
(72)Inventor : MIYASHITA SATORU
SHIMODA TATSUYA
KIGUCHI HIROSHI
KOBAYASHI HIDEKAZU

(54) MANUFACTURE OF ORGANIC EL ELEMENT AND ORGANIC EL DISPLAY UNIT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an element having high efficiency and high color purity and capable of realizing a high definition by forming picture element electrodes, a hole injection layer or a hole transport layer, red and green light emitting layers by an ink jet, a blue light emitting layer by application and a cathode in order on a transparent substrate.

SOLUTION: Picture element electrodes 101, 102, 103 are formed on the transparent substrate 104 such as a glass substrate, and next, a barrier rib 105 is formed to fill up the respective pixel electrodes 101, 102, 103. Next, the hole injection layer or the hole transport layer 120 composed of an organic compound is formed on the respective pixel electrodes 101, 102, 103. Then a red light emitting layer 106 and a green light emitting layer 107 composed of an organic compound are formed as a pattern by an ink jet method, and a blue light emitting layer 108 composed of an organic compound is formed by an application method. Then a cathode 113 is formed to obtain an organic EL element. The ink jet method can easily perform fine patterning of a light emitting layer in a short time, and can easily and freely control light emitting capacity such as coloring balance and luminance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

"
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the manufacture approach of the organic EL device of the structure which pinched the hole-injection layer or the electron hole transportation layer, and the luminous layer in an anode plate and cathode The process which forms the pixel electrode which acts as an anode plate on a transparence substrate, and the process which forms the hole-injection layer or electron hole transportation layer which consists of an organic compound, The manufacture approach of the organic EL device characterized by consisting of the red which consists of an organic compound, the process which carries out pattern formation of the green luminous layer with an ink jet method, a process which forms the blue luminous layer which consists of an organic compound by the applying method, and a process which

forms cathode.

[Claim 2] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 1 characterized by preparing a wrap demarcation membrane except a pixel on said substrate.

[Claim 3] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 1 or 2 characterized by forming membranes by the applying method, carrying out heat curing of the poly thiophene derivative and the liquid containing a silane coupling agent at least, and forming said hole-injection layer or an electron hole transportation layer.

[Claim 4] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 1 or 2 characterized by forming membranes with an ink jet method, carrying out heat curing of the poly thiophene derivative and the liquid containing a silane coupling agent at least, and forming said hole-injection layer or an electron hole transportation layer on the anode plate of a pixel part.

[Claim 5] It is the manufacture approach of the organic EL device a publication 4 either from claim 1 characterized by forming membranes with an ink jet method, heating the liquid which contains the precursor of poly para-phenylene and its derivative at least, making it conjugate, and forming said red and a green luminous layer.

[Claim 6] It is the manufacture approach

of the organic EL device a publication 5 either from claim 1 which applies the liquid in which the poly fluorene derivative was dissolved for said blue luminous layer at least, and is characterized by making it dry and forming.

[Claim 7] It is the manufacture approach of the organic EL device a publication 6 either from claim 1 characterized by irradiating the plasma of fluorocarbon gas after forming a hole-injection layer or an electron hole transportation layer on an anode plate, and forming a luminous layer after that.

[Claim 8] It is the manufacture approach of the organic EL device a publication 6 either from claim 1 characterized by irradiating the plasma of fluorocarbon gas after forming a hole-injection layer or an electron hole transportation layer on an anode plate and forming red and a green luminous layer, and forming a luminous layer after that.

[Claim 9] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 7 or 8 characterized by said fluorocarbon gas being CF₄.

[Claim 10] The manufacture approach of the organic EL device according to claim 7 or 8 characterized by irradiating the oxygen plasma before irradiating the plasma of said fluorocarbon gas.

[Claim 11] claims 1-10 -- the organic electroluminescence display characterized by having the organic EL

device created by the manufacture approach of a publication to either.

[Claim 12] The organic electroluminescence display according to claim 11 characterized by forming the TFT component for driving each pixel on said transparency substrate.

[Claim 13] The organic electroluminescence display according to claim 11 or 12 characterized by forming the protective coat on said cathode.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of an organic EL device and organic electroluminescence display which are used for the display section of information machines and equipment, such as television and a computer, and an electric electronic product.

[0002]

[Description of the Prior Art] Development of electroluminescence devices using the organic substance as a luminescence mold display replaced with a liquid crystal display is accelerating in recent years. as the organic EL device using the organic substance -- Appl.Phys.Lett. -- the approach of applying a macromolecule as shown from 34 pages of 51 (the approach of producing low-molecular with vacuum deposition as

shown in 913 pages of 12) and 21 September 1987, and Appl.Phys.Lett.71(1), and 7 July 1997 is mainly developed. In case it especially colorizes by the giant-molecule system, by using the ink jet method, it is observed from the ability of patterning to be done easily. In using this macromolecule, it forms a hole-injection layer or an electron hole transportation layer between an anode plate and a luminous layer in many cases. Conventionally, as said buffer layer and hole-injection layer, the conductive polymer, for example, the poly thiophene derivative, and the poly aniline derivative were used in many cases. In the low-molecular system, the phenylamine derivative was used as a hole-injection layer or an electron hole transportation layer in many cases.

[0003] Moreover, the pattern formation according a luminous layer to the ink jet method of a giant-molecule system ingredient as shown in JP,10-153967,A and a low-molecular system ingredient. The method formed by the laminated structure by vacuum deposition is also proposed.

[0004] In the giant-molecule stratification, spreading and patterning can be performed at once by the ink jet method. Moreover, the ingredient to be used can be managed with necessary minimum. On the other hand, a spin coater etc. is simple for the machine to be used, and it can be managed with the

method of applying the outside of it.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, using the conventional applying method, patterning and when carrying out a laminating, the so-called compatibility which dissolves the organic film with which the solvent of coating liquid was already formed poses a problem. Multilayer structure for gathering luminous efficiency could not be taken, but it became the uneven continuation film, and the phenomenon which does not emit light depending on the remarkable decline in luminous efficiency or the case has happened. Specifically, they are a hole-injection layer or an electron hole transportation layer, red or a green luminous layer, red or a green luminous layer, and a blue luminous layer. Furthermore, a compatible solution occurs between a hole-injection layer or an electron hole transportation layer, and a blue luminous layer.

[0006] Moreover, the technical problem of the luminescent color not changing, even if the dopant added in order to shift luminescence wavelength does not function effectively but carries out pattern formation of two or more kinds of liquids with much trouble, since the film was mixed occurred.

[0007] Then, the place made into the purpose of this invention is located by carrying out pattern formation of the

multilayer structure as a design in the place which is located in the place which offers a higher definition organic electroluminescence display with more high color purity with more high effectiveness, and offers the manufacture approach in which big-screen-izing is possible that the productivity is high, without carrying out a compatible solution in organic layers, in case all organic layers are formed using the applying method.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the organic EL device of The means for solving a technical problem 1. this invention In the manufacture approach of the organic EL device of the structure which pinched the hole impregnation layer or the electron hole transportation layer, and the luminous layer in an anode plate and cathode The process which forms the pixel electrode which acts as an anode plate on a transparence substrate, and the process which forms the hole-injection layer or electron hole transportation layer which consists of an organic compound, It is characterized by consisting of the red which consists of an organic compound; the process which carries out pattern formation of the green luminous layer with an ink jet method, a process which forms the blue luminous layer which consists of an organic compound by the applying method, and a

process which forms cathode. By this configuration, all organic layers can be formed by the applying method.

[0009] In The means for solving a technical problem 2. aforementioned The means for solving a technical problem 1, it is characterized by preparing a wrap demarcation membrane except a pixel on said substrate. This configuration can attain a multicolor high definition easily.

[0010] In The means for solving a technical problem 3. aforementioned The means for solving a technical problem 1 or 2, it is characterized by forming membranes by the applying method, carrying out heat curing of the poly thiophene derivative and the liquid containing a silane coupling agent at least, and forming said hole-injection layer or an electron hole transportation layer. By this configuration, a luminous layer, the hole-injection layer with suitable ionization potential not dissolving, or an electron hole transportation layer can be formed easily.

[0011] In The means for solving a technical problem 4. aforementioned The means for solving a technical problem 1 or 2, it is characterized by forming membranes with an ink jet method, carrying out heat curing of the poly thiophene derivative and the liquid containing a silane coupling agent at least, and forming said hole-injection layer or an electron hole transportation layer on the anode plate of a pixel part.

By this configuration, thickness is correctly controlled only into a pixel part and a luminous layer, the hole-injection layer with suitable ionization potential not dissolving, or an electron hole transportation layer can be easily formed in it.

[0012] In The means for solving a technical problem 5. aforementioned The means for solving a technical problem 1-4, it is characterized by forming membranes with an ink jet method, heating the liquid which contains the precursor of poly para-phenylene and its derivative at least, making it conjugate, and forming said red and a green luminous layer. By this configuration, a hole-injection layer or an electron hole transportation layer and a blue luminous layer, and the high red of color purity with sufficient effectiveness which is not dissolved and a green luminous layer can be formed easily.

[0013] In The means for solving a technical problem 6. aforementioned The means for solving a technical problem 1-5, the liquid in which the poly fluorene derivative was dissolved for the blue luminous layer at least is applied, and it is characterized by making it dry and forming. By this configuration, a hole-injection layer or an electron hole transportation layer and red or a green luminous layer, and the high blue luminous layer of color purity with sufficient effectiveness that is not dissolved can be formed easily.

[0014] In The means for solving a technical problem 7. aforementioned The means for solving a technical problem 1-6, after forming a hole-injection layer or an electron hole transportation layer on an anode plate, the plasma of fluorocarbon gas is irradiated and it is characterized by forming a luminous layer after that. By this configuration, a fluorine ghost layer can be easily formed on a hole-injection layer or an electron hole transportation layer. Matching of the energy level of the interface of a hole-injection layer or an electron hole transportation layer, and a luminous layer can be taken, and improvement in luminous efficiency and reduction of driver voltage can be realized.

[0015] In The means for solving a technical problem 8. aforementioned The means for solving a technical problem 1-6, after forming a hole-injection layer or an electron hole transportation layer on an anode plate and forming red and a green luminous layer, the plasma of fluorocarbon gas is irradiated and it is characterized by forming a luminous layer after that. By this configuration, a fluorine ghost layer can be easily formed on a hole-injection layer or an electron hole transportation layer and red, and a green luminous layer.

[0016] In The means for solving a technical problem 9. aforementioned The means for solving a technical problem 7 or 8, it is characterized by fluorocarbon

gas being CF₄. By this configuration, a fluorine ghost layer can be more efficiently formed on a hole-injection layer or an electron hole transportation layer and red, and a green luminous layer.

[0017] In The means for solving a technical problem 10. aforementioned The means for solving a technical problem 7 or 8, before irradiating the plasma of fluorocarbon gas, it is characterized by irradiating the oxygen plasma. By this configuration, a fluorine ghost layer can be more efficiently formed on a hole-injection layer or an electron hole transportation layer and red, and a green luminous layer.

[0018] the organic electroluminescence display of The means for solving a technical problem 11. this invention -- means 1-10 -- it is characterized by having the organic EL device created by any or the manufacture approach to boil.

By this configuration, effectiveness can offer. a high definition high organic electroluminescence display with high color purity.

[0019] In The means for solving a technical problem 12. aforementioned The means for solving a technical problem 11, it is characterized by forming the TFT component for driving each pixel on a transparence substrate. By this configuration, big-screen-izing is possible and effectiveness can offer a high definition high organic electroluminescence display with high

color purity.

[0020] In The means for solving a technical problem 13. aforementioned The means for solving a technical problem 11, it is characterized by forming the protective coat on cathode. A reliable organic electroluminescence display can be offered by this configuration.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the manufacture approach of the organic EL device of this invention and an organic EL device are explained to a detail based on the suitable example shown in an accompanying drawing.

[0022] (Example 1) Drawing 1 shows the 1st example of the manufacture approach of the organic EL device of this invention. This drawing shows the manufacture approach of the full color organic EL device of three colors. The process which forms the pixel electrodes 101, 102, and 103 on the transparence substrate 104 as shown in drawing, The process which forms the hole-injection layer or the electron hole transportation layer 120 which consists of an organic compound on this each pixel electrode, The process which carries out pattern formation of the red luminous layer 106 which consists of an organic compound, and the green luminous layer 107, It is the manufacture approach of an organic EL device of having the process which forms the blue luminous layer 108 which consists of an organic compound, and the

process which forms cathode 113, and is characterized by forming red and a green luminous layer with an ink jet method.

[0023] While the transparence substrate 104 is a base material, it functions as a field which takes out light. Therefore, the transparence substrate 104 is chosen in consideration of a transparency property, thermal stability, etc. of light. As a transparence substrate ingredient, although a glass substrate, a transparent plastic, etc. are mentioned, for example, since it excels in thermal resistance, a glass substrate is desirable.

[0024] First, the pixel electrodes 101, 102, and 103 are formed on the transparence substrate 104. As the formation approach, although photolithography, a vacuum deposition method, the sputtering method, the metal fog method, etc. are mentioned, for example, being based on photolithography is desirable. As a pixel electrode, a transparence pixel electrode is desirable, and the tin-oxide film, the ITO film, the multiple oxide film of indium oxide and a zinc oxide, etc. are mentioned as an ingredient which constitutes a transparence pixel electrode.

[0025] Next, a septum (bank) 105 is formed and it buries each above transparence pixel inter-electrode. Thereby, improvement in contrast, prevention of the color mixture of luminescent material, the optical leak from between a pixel and pixels, etc. can be prevented.

[0026] Especially if it has endurance to the solvent of EL ingredient as an ingredient which constitutes a septum 105, it will not be limited, for example, inorganic materials, such as organic materials, such as acrylic resin, an epoxy resin, and photosensitive polyimide, and liquefied glass, etc. are mentioned. Moreover, a septum 105 mixes carbon black etc. in the above-mentioned ingredient, and is good also as a black resist. As the formation approach of this septum 105, photolithography etc. is mentioned, for example.

[0027] Furthermore, the hole-injection layer or the electron hole transportation layer 120 which consists of an organic compound is formed on this each pixel electrode. First, on the transparent transparence substrate 1 with an anode plate which carried out patterning, the oxygen plasma or after carrying out UV irradiation processing, the matter which can serve as a hole-injection layer or an electron hole transportation layer was produced. The example containing the poly thiophene derivative was shown as a hole-injection layer or an electron hole transportation layer. As a poly thiophene derivative, PSS (polystyrene sulfonic acid) was added if needed using BAITORON P put on the market from Bayer. Gamma-glycidyloxypropyl trimethoxysilane was used as a silane coupling agent made to construct a bridge. The spin coat was carried out on the glass

substrate which formed suitable ***** for a methanol and ethoxy ethanol, and formed the transparent electrode for this as a solvent. It overheated by 200 more degree-C vacua for 1 hour. The hardened hole-injection layer or electron hole transportation layer became insoluble to a common solvent. Thickness was 200nm. [0028] Furthermore, an organic luminous layer is formed by the predetermined pattern on each pixel electrode. 3 ***** , an organic luminous layer has desirable things, among these it is desirable to form red and green with an ink jet method.

[0029] In the example of drawing 1 , after forming the red luminous layer 106 and the green luminous layer 107 with an ink jet method respectively on the pixel electrodes 101 and 102 through the hardened hole-injection layer or the electron hole transportation layer 120, it overheated by 200 more degree-C vacua for 1 hour. Thickness was 100nm.

[0030] Here, an ink jet method means making a solvent dissolve or distribute luminescent material, and forming the pixel of at least 1 color from the head 110 of the ink jet printing equipment 109 as discharged liquid among discharge, red, the three primary colors that are green and blue, or its neutral colors.

[0031] According to this ink jet method, detailed patterning can be performed simple in a short time. Moreover, luminescence ability, such as coloring

balance by adjustment of the thickness by the change in discharge quantity or concentration adjustment of ink and brightness, is freely [easily and] controllable.

[0032] In addition, in being the conjugation giant-molecule precursor which an organic luminescent material mentions later, after breathing out each luminescent material with an ink jet method and carrying out patterning, by heating or optical exposure, a precursor component is conjugated (membrane formation) and an insoluble luminous layer can be formed in a common solvent.

[0033] As for a luminous layer, what consists of an organic compound is desirable, and what consists of a macromolecule organic compound is more desirable. By preparing the luminous layer which consists of an organic compound, field luminescence of the high brightness in a low battery can be enabled. Moreover, the rational design of EL light emitting device is attained by broad selection of luminescent material.

[0034] The endurance of a luminous layer which especially a macromolecule organic compound excels [endurance] in membrane formation nature, and consists of a macromolecule organic compound is very good. Moreover, it has the band gap of a visible region, and comparatively high conductivity, and a conjugated-system macromolecule has such a remarkable inclination especially.

As an organic luminous layer ingredient, the precursor of the conjugation macromolecule organic compound which conjugates with the macromolecule organic compound itself or heating (membrane formation) etc. is used.

[0035] When using the precursor before conjugating (membrane formation) as a luminescent material, adjustment of surface tension, viscosity, etc. is easy as discharged liquid of an ink jet, precise patterning is possible, and the shape of a luminescence property or membranous of a luminous layer can be controlled easily.

[0036] As an organic compound which can form a luminous layer, for example PPV (Pori (Para-phenylenevinylene)) or its derivative, The poly alkyl thiophenes, such as PTV (Pori (2, 5-thienylene vinylene)), PFV (Pori (2, 5-FURIREN vinylene)), poly para-phenylene, The poly propine vinylenes, such as the poly alkyl fluorene, a pyrazoline dimer, A kino lysine carboxylic acid, benzopyrylium perchlorate, a benzoPIRANO kino lysine, rubrene, a phenanthroline europium complex, etc. are mentioned, one sort or two sorts or more can be mixed, and these can be used.

[0037] PPV which is a conjugation macromolecule organic compound also in these, or its derivative is desirable. The precursor before conjugation (membrane formation) of PPV or its derivative is meltable to water or a polar organic solvent, and fits the pattern formation by

the ink jet method. Moreover, since it is a macromolecule, the thin film which was optically excellent in endurance with high quality can be obtained. Furthermore, PPV or its derivative has strong fluorescence, and since it is also the conductive polymer which the pi electron of a double bond has delocalized on a polymer chain, the thin film of PPV can function also as a hole-injection transportation layer, and can obtain the organic EL device of high performance.

[0038] Furthermore, at least one sort of fluorochromes can also be included by the constituent for organic EL devices in the case of using a macromolecule organic luminous layer ingredient. It is effective as a means to be able to change the luminescence property of a luminous layer, for example, to change the improvement in the luminous efficiency of a luminous layer, or light absorption maximum wave length (luminescent color) by this.

[0039] That is, a fluorochrome can be used as a coloring matter ingredient which only bears the luminescence function itself as a luminous layer ingredient. For example, most energy of the exciton generated by the carrier recombination on conjugated-system macromolecule organic compound molecules, such as PPV, is movable on a fluorochrome molecule. In this case, since fluorescence quantum efficiency happens only from a high fluorochrome molecule,

the current quantum efficiency of an EL element also increases luminescence. Therefore, since the emission spectrum of a luminous layer also becomes coincidence with the thing of a fluorescence molecule by adding a fluorochrome into the constituent for organic EL devices, it becomes effective also as a means for changing the luminescent color.

[0040] In addition, current quantum efficiency here is a scale for considering the luminescence engine performance based on a luminescence function, and the following type defines.

[0041] η_{E} = the high red of color purity and green can be made to emit light, and conversion of the energy / input electrical energy of the photon emitted, and the light absorption maximum wave length by the dope of a fluorochrome enables it to obtain a full color display as a result. By furthermore doping a fluorochrome, the luminous efficiency of an EL element can be raised sharply.

[0042] As a fluorochrome used for a red luminous layer, DCM of laser coloring matter, a rhodamine or a rhodamine derivative, perylene, etc. can be used. Since these fluorochromes are low-molecular, they are meltable to a solvent, and formation of the luminous layer which PPV etc. and compatibility were good, were uniform and was stabilized is easy for them. As a rhodamine derivative fluorochrome,

rhodamine B, the rhodamine B base, rhodamine 6G, rhodamine 101 perchlorate, etc. are mentioned, for example, and two or more sorts of these may be mixed.

[0043] Moreover, as a fluorochrome used for a green luminous layer, Quinacridone, rubrene, DCJT(s), and those derivatives are mentioned. Like the above-mentioned red fluorochrome, since these fluorochromes are low-molecular, PPV etc. and compatibility are good meltable and formation of a luminous layer is easy for them to a solvent.

[0044] Subsequently, as shown in drawing 1, the blue luminous layer 108 is formed on the red luminous layer 106, the green luminous layer 107, and the pixel electrode 103. Thereby, it not only forms red, green, and the blue three primary colors, but it can bury and carry out flattening of the level difference of the red luminous layer 106 and the green luminous layer 107, and a septum 105. Thereby, vertical inter-electrode short-circuit can be prevented certainly. By adjusting the thickness of a blue luminous layer, in a laminated structure with a red luminous layer and a green luminous layer, a blue luminous layer acts as an electron injection transportation layer, and does not emit light blue.

[0045] It is not limited especially as the formation approach of this blue luminous layer 108, but can form also by the

general spin coat method as a wet method, or the ink jet method. In this example, as a blue luminous layer 108, the spin coat of the xylene solution of the poly dioctyl fluorene was carried out, and it dried at 80 degrees C for 1 hour, and considered as 100nm thickness.

[0046] A copolymer with a KISHIRU fluorene and other polymerization radicals is mentioned to PORIJI which is otherwise the poly fluorene derivative as a blue luminous layer, and an organic compound with a blue fluorochrome or an electron injection transportation function may be added.

[0047] As an organic compound which can form an electron injection transportation layer, PBD, the OKISA diazole derivative of OXD-8 grade, DSA, an aluminum quinolinol complex, Bebq, a triazole derivative, an azomethine complex, a porphyrin complex, a benzoOIKI diazole complex, etc. are mentioned.

[0048] Since a full color organic EL device can be formed by combining with other organic luminescent material used for an ink jet method even if it is the coloring ingredient which seldom fits an ink jet method by forming two colors with an ink jet method among organic luminous layers, and forming other one color by the conventional method of application like this example, the width of face of a design spreads. As the conventional methods of application other than an ink jet method, print processes, a replica method, a

dipping method, a spin coat method, the cast method, the capillary tube method, the roll coat method, the bar coat method, etc. are mentioned.

[0049] Finally, cathode (counterelectrode) 113 is formed and the organic EL device of this invention is produced. As cathode 113, a metal thin film electrode is desirable, and Mg, Ag, aluminum, Li, etc. are mentioned as a metal which constitutes cathode, for example. Moreover, the alloy which can use the small ingredient of a work function other than these, for example, contains alkali metal, alkaline earth metal, such as calcium, and these can be used. Moreover, a metaled fluorination object can also be adapted. Such cathode 113 can be formed by vacuum deposition, a spatter, etc.

[0050] Furthermore, as shown in drawing 4, the protective coat 401 may be formed on cathode 113. By forming a protective coat 401, cathode 113 and degradation of each luminous layers 106, 107, and 108, damage, exfoliation, etc. can be prevented.

[0051] As a component of such a protective coat 401, an epoxy resin, acrylic resin, liquefied glass, etc. are mentioned. Moreover, as the formation approach of a protective coat 401, a spin coating method, the casting method, a dipping method, the bar coat method, the roll coat method, the capillary tube method, etc. are mentioned, for example.

[0052] The structure of the head for ink jets used in the manufacture approach of

the organic EL device of this invention is shown in Figs. 6 and 7. The head 10 for ink jets concerned is equipped with the nozzle plate 11 and diaphragm 13 made from stainless steel, and both are joined through the batch member (reservoir plate) 15.

[0053] Between the nozzle plate 11 and the diaphragm 13, two or more ink rooms 19 and ***** 21 are formed of the batch member 15. The ink room 19 and the interior of ***** 21 are filled with the constituent of this invention, and the ink room 19 and ***** 21 are opening them for free passage through a feed hopper 23. Furthermore, the nozzle hole 25 for injecting a constituent in the shape of jet from the ink room 19 is formed in the nozzle plate 11. on the other hand -- head 10 for ink jets **** -- the ink installation hole 27 for supplying a constituent to ***** 21 is formed. Moreover, on the field which counters the ink room 19 of a diaphragm 13, and the field of the opposite side, it is made to correspond to the location of said space 19, and the piezoelectric device 29 is joined.

[0054] This piezoelectric device 29 is located between one pair of electrodes 31, and if it energizes, it will bend so that a piezoelectric device 29 may project outside, and the diaphragm 13 which the piezoelectric device 29 has joined to coincidence will also be united, and it will bend outside. The volume of the ink room 19 increases by this. Therefore, the

constituent equivalent to a part for the volume which increased in the ink room 19 flows through a feed hopper 23 from ***** 21.

[0055] Next, if the energization to a piezoelectric device 29 is canceled, both this piezoelectric device 29 and the diaphragm 13 will return to the original configuration. Since space 19 also returns to the original volume by this, the pressure of the constituent of the ink room 19 interior rises, and a constituent spouts towards a substrate from the nozzle hole 25.

[0056] in addition -- the periphery of the nozzle hole 25 -- the flight deflection and the hole of a constituent -- in order to prevent plugging, the ** ink layer 26 is formed. That is, the ** ink layer 26 which consists of a nickel-tetrafluoroethylene eutectoid deposit as the periphery of the nozzle hole 25 is shown in Fig. 7 is formed.

[0057] Using such a head, by carrying out the regurgitation of red and the constituent which corresponds green by the predetermined pattern, each organic luminous layer can be prepared and a pixel can be formed.

[0058] What has the following properties can be used for the organic luminescent-material constituent used for an ink jet method in the manufacture approach of the organic EL device of this invention.

[0059] As for said constituent, it is desirable that the contact angle over the

ingredient which constitutes the nozzle side 33 of the nozzle which carries out the regurgitation of this constituent prepared in the head for ink jets is $30 \sim 170$ degrees, and $35 \sim 65$ degrees are more desirable. By having the contact angle of this range, a constituent can control the flight deflection of a constituent and precise patterning of it becomes possible.

[0060] That is, in case the regurgitation of the constituent is carried out since the wettability to the component of the nozzle side of a constituent increases when this contact angle is less than 30 degrees, a constituent may adhere to the perimeter of a nozzle hole asymmetrically. In this case, the constituent adhering to a nozzle hole and discharge -- in order that attraction may work between the affixes made like, the so-called flight deflection which will be breathed out by the uneven force and cannot arrive at a target position produces a constituent, and flight deflection frequency also becomes high. Moreover, if it exceeds 170 degrees, the interaction of a constituent and a nozzle hole serves as the minimum, and since the configuration of the meniscus in the tip of a nozzle is not stabilized, control of the discharge quantity of a constituent and regurgitation timing will become difficult.

[0061] Flight deflection means that the location which the dot reached produces a gap of 50 micrometers or more to a target position here, when a constituent is made

to breathe out from said nozzle. Moreover, when the continuation regurgitation of the flight deflection frequency is carried out on the frequency of 7200Hz, it means time amount until the above-mentioned flight deflection arises. It generates by the case where the wettability of a nozzle hole is mainly uneven, clogging by adhesion of the solid component of a constituent, etc., and flight deflection can be canceled by cleaning a head. Such frequent head cleaning is needed and it can be said that it is the constituent to which the manufacture effectiveness of the EL element by the ink jet method is reduced that this flight deflection frequency is high. On practical use level, flight deflection frequency needs to be 1000 seconds or more. By preventing such flight deflection, high definition patterning is also possible and, moreover, can be performed with a sufficient precision.

[0062] Moreover, as for the viscosity of said constituent, it is desirable that it is $1\text{cp} \sim 20\text{cp}$, and it is more desirable that it is $2\text{cp} \sim 4\text{cp}$. When the viscosity of a constituent is less than 1 cp, the content in said precursor and the ingredient of a fluorochrome becomes [too little], and it becomes impossible for the formed luminous layer to demonstrate sufficient coloring ability. On the other hand, when exceeding 20cp, a constituent cannot be made to breathe out smoothly from a nozzle hole, but patterning becomes

difficult unless the specification of equipment, such as enlarging a nozzle aperture, is changed. Furthermore, when viscosity is large, solid [the amount of / in a constituent] tends to deposit, and the occurrence frequency of clogging of a nozzle hole becomes high.

[0063] Moreover, as for said constituent, it is desirable that surface tension is 20 dyne/cm - 70 dyne/cm, and its 25 dyne/cm - 40 dyne/cm is more desirable. By making it the surface tension of this range, like the case of the contact angle mentioned above, flight deflection can be controlled and flight deflection frequency can be stopped low. Since wettability [as opposed to / that surface tension is less than 20 dyne/cm / the component of the nozzle side of a constituent] increases, flight deflection arises like the case where it is the above-mentioned contact angle, and flight deflection frequency becomes high. Moreover, since the meniscus configuration in the tip of a nozzle will not be stabilized if 70 dyne/cm is exceeded, control of the discharge quantity of a constituent and regurgitation timing becomes difficult.

[0064] Moreover, the organic coloring ingredient constituent suitable for the manufacture approach of the organic EL device of this invention has [that what is necessary is just what satisfies / surface tension / which were mentioned above / the contact angle viscosity, and surface tension / the numerical range about at

least one] what satisfies conditions about the property of the combination of two or more arbitration, and the still more desirable thing further satisfied about all properties.

[0065] (Example 2) Drawing 2 is drawing showing the 2nd example of the manufacture approach of the organic EL device of this invention.

[0066] In this example, after forming the pixel electrodes 101, 102, and 103 and a septum 105 on the transparence base material 104 like the 1st example, the hole-injection layer or the electron hole transportation layer 120 which consists of an organic compound with an ink jet method was formed. The thickness after heating in 200-degree-C nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 hours was 50nm.

[0067] Although the ingredient which constitutes a hole-injection layer or an electron hole transportation layer, and the liquid presentation are the same as an example 1, it is different from each other with the 1st example of the above at the point formed by the ink jet method. Thus, even if it is a high definition pattern by forming a hole-injection transportation layer or an electron hole transportation layer, the controllability of thickness is certainly good and an organic thin film can be formed.

[0068] Furthermore, the red luminous layer 106 and the green luminous layer 107 were formed with the ink jet method

like the above-mentioned example 1, and the laminating of the blue luminous layer 108 was carried out on it. The organic EL device of this invention was able to be obtained by forming cathode 113. The component of the red luminous layer 106, the green luminous layer 107, the blue luminous layer 108, and cathode 113 and the formation approach are the same as that of an example 1.

[0069] (Example 3) By this example, after forming a hole-injection layer or an electron hole transportation layer on an anode plate, the example which irradiated the oxygen plasma and irradiated the plasma of fluorocarbon gas further is shown. As a plasma generator, it can use similarly with the equipment which generates the plasma in a vacuum, or the equipment which generates the plasma in atmospheric pressure.

[0070] First, the organic film which consists of polyimide was formed between pixels, then, discharge membrane formation of Bayer BAITORON P was carried out by the ink jet method at the ITO electrode best quality of the pixel section, and it calcinated at 200 degrees C for 1 hour. Next, the oxygen plasma and CF₄ plasma treatment were performed on this, among these pixels, on the green pixel and the becoming pixel, it was made to dissolve in the solvent used as a principal component, DMI was used as ink, and discharge pattern formation of the PPV precursor was carried out by

the ink jet method. Next, on the red pixel and the becoming pixel, it was made to dissolve in the solvent which uses DMI as a principal component, and the PPV precursor which mixed the rhodamine 1 was used as ink, and carried out discharge pattern formation by the ink jet method. After carrying out heat hardening at 150 degrees C, regurgitation desiccation of the xylene solution of the poly dioctyl fluorene was carried out by the ink jet method on the whole surface.

[0071] The laminating of the calcium was carried out by vacuum heating vacuum evaporation by 200nm thickness on it, the laminating of the aluminum was further carried out by the spatter by 800nm thickness, and it considered as cathode. Finally the electric wire was pulled out from cathode, the closure was given by the protective coat which consists of an epoxy resin on cathode further, and the organic EL device was completed.

[0072] Usually, the work function of ITO is about 4.8eV, and a hole-injection layer or an electron hole transportation layer is about 4.8-5.4eV. The ionization potential in this front face was raised to about 5.7eV by besides forming a fluorine ghost layer. For this reason, it became ionization potential almost equivalent to luminescent material, the energy gap of a luminous layer and an electron hole transportation layer became small, and

the hole injection was performed smoothly. As a result, the organic EL device with high energy efficiency has been offered.

[0073] (Example 4) The organic film which consists of polyimide was first formed between pixels, then, discharge membrane formation of Bayer BAITORON P was carried out with the spin coat method at the ITO electrode best quality of the pixel section, and it calcinated at 200 degrees C for 1 hour. Next, on the green pixel and the becoming pixel, it was made to dissolve in the solvent used as a principal component, DMI was used as ink, and discharge pattern formation of the PPV precursor was carried out by the ink jet method. Next, on the red pixel and the becoming pixel, it was made to dissolve in the solvent which uses DMI as a principal component, and the PPV precursor which mixed the rhodamine 1 was used as ink, and carried out discharge pattern formation by the ink jet method.

[0074] After heating for 2 hours and making it conjugate at 200 degrees C among nitrogen, CF₄ plasma treatment was performed on this. Next, the whole surface was made to apply and dry the xylene solution of the poly dioctyl fluorene with a spin coat method. The laminating of the lithium fluoride was carried out by vacuum heating vacuum evaporation by 20nm thickness on it, the laminating of the aluminum was further

carried out with vacuum heating vacuum deposition by 800nm thickness, and it considered as cathode. Finally the electric wire was pulled out from cathode, the closure was given by the protective coat which consists of an epoxy resin on cathode further, and the organic EL device was completed.

[0075] Usually, the work function of ITO is about 4.8eV, and a hole-injection layer or an electron hole transportation layer is about 4.8-5.4eV. The luminous layer with the largest energy gap is blue luminescent material. The ionization potential in this front face was raised to about 5.7eV by forming a fluorine ghost layer on a hole-injection layer or an electron hole transportation layer. For this reason, it became ionization potential almost equivalent to blue luminescent material, the energy gap of a blue luminous layer and an electron hole transportation layer became small, and the hole injection was performed smoothly.

[0076] Moreover, if the front face is fluorinated in case pattern formation is carried out using the ink jet method, the situation as for which membrane formation in ink is not made to homogeneity may occur. In this example, the controllability of the green pixel and the red pixel was very good, and the pattern formation of them was able to be carried out. Moreover, since blue luminescent material was formed on the

spin coat, it has been formed to whole surface homogeneity.

[0077] Consequently, the manufacture yield was high and has offered the organic EL device with high energy efficiency.

[0078] (Example 5) Drawing 3 is drawing showing the 5th example of the manufacture approach of the organic EL device of this invention.

[0079] In this example, after carrying out pattern formation of the pixel electrodes 101, 102, and 103 on the transparence base material 104 like the 1st example, the hole-injection layer or the electron hole transportation layer 120 which consists of an organic compound using a spin coat method was formed, without forming a septum. The thickness after heating in 200-degree-C nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 hours was 100nm.

[0080] Although the ingredient which constitutes a hole-injection layer or an electron hole transportation layer, and the liquid presentation are the same as an example 1, the formation approach may not be limited to this, for example, may be an ink jet method, a dipping method, a spin coat method, the cast method, the capillary tube method, the roll coat method, the bar coat method, etc.

[0081] Furthermore, the red luminous layer 106 and the green luminous layer 107 were formed with the ink jet method like the above-mentioned example 1, and

the laminating of the blue luminous layer 108 was carried out on it. The organic EL device of this invention was able to be obtained by forming cathode 113. The component of the red luminous layer 106, the green luminous layer 107, the blue luminous layer 108, and cathode 113 and the formation approach are the same as that of an example 1.

[0082] This example is different from each other with the 1st example of the above in that a wrap detached core is not prepared except a pixel. in order not to prepare a detached core, manufacture effectiveness is markedly alike and improves. If it is the display which seldom needs definition, it can manufacture enough by this approach and excels in low-cost-izing or large area-ization.

[0083] (Example 6) Drawing 5 is drawing showing the example of the organic electroluminescence display of this invention.

[0084] In this example, the bus line 501 made from aluminum (gate line) was formed by photograph RISOPA turning on the glass substrate 104, the thin film transistor which is not illustrated on it was formed, and the ITO transparence pixel electrode of 101 (red), 102 (green), and 103 (blue) was formed. After forming a septum 105, the hole-injection layer or the electron hole transportation layer 120 which consists of an organic compound with a spin coat method was formed.

Luminous layers 106 (red) and 107 (green) were formed with the ink jet method, and the blue luminous layer 108 was formed with the spin coat method. Next, cathode 113 was formed with the vacuum deposition method, and the same organic EL device as the 1st above-mentioned example was manufactured.

[0085] Furthermore, it stuck so that the protective group material 502 might be fixed to a glass substrate 104 through the circumference seal 503. Next, inert gas 506 is introduced for this from sealing 504 in inert gas ambient atmospheres, such as argon gas, and the seal of the sealing 504 is carried out to the last by the sealing material 505. By enclosing and carrying out the seal of the inert gas 506, an organic EL device can be protected from the contamination and the environmental variation from the outside, such as moisture, and the luminescence property of an organic electroluminescence display can be maintained. As for the sealing material 505, it is desirable to consist of ingredients which do not penetrate inert gas 506.

[0086] When forming cathode 113, it has arranged so that contact on the gate line 501 can be taken. The gate line 501 plays the role which controls turning on and off of TFT prepared for this every display pixel for selection of a display pixel per line. At the time of writing, potential of

the gate line 501 of one line is made into selection level, and TFT of this line is made into switch-on. If the video-signal electrical potential difference of the pixel which corresponds from source electrode wiring (not shown) of each train is supplied at this time, a video-signal electrical potential difference can reach a pixel electrode through TFT, and can charge or discharge the charge which collected even on signal-level level at the pixel.

[0087] Since there was no need of carrying out pattern formation of the cathode, highly-minute-izing was possible. Moreover, as for each pixel, two or more 100 Cd/m brightness was obtained also by the low battery not more than 5V. Since it is not a duty drive, it is restrained by neither the number of pixels, nor the screen size, but the organic electroluminescence display of the big screen of 10 inches or more of vertical angles can also be driven with a low power.

[0088] Although the thin film transistor is used as a switching element in the above-mentioned example of the active-matrix mold organic electroluminescence indicating equipment of this invention, it is also possible for it not to be limited to this and to use switching elements, such as a switching element of other classes and a one terminal pair network component, for example, MIM etc. A passive drive and a

static drive (a still picture, segment display) are also still more possible.

[0089] Moreover, per pixel, a switching element is not restricted to one but may equip 1 pixel with two or more switching elements. An example of an organic electroluminescence display which has two or more switching elements is shown in 1 pixel at drawing 8. Here, the switching thin film transistor 142 transmitted the potential of a signal electrode 132 to the current thin film transistor 143 according to the potential of the scan electrode 131, and the current thin film transistor 143 has played the role which controls a flow with the common electrode 133 and the pixel electrode 141.

[0090] Next, an example of the passive matrix (passive matrix) mold organic electroluminescence display using the organic EL device of this invention is explained based on drawing.

[0091] Drawing 9 is the outline partial expanded sectional view of the organic electroluminescence display of this invention. As shown in drawing, the organic electroluminescence display of this example is arranged so that the scan electrode 53 and signal electrode 54 which were formed in the shape of a strip of paper may intersect perpendicularly mutually through an organic EL device 52, in case an organic EL device is manufactured.

[0092] The drive of such a passive matrix

mold is performed by choosing the signal electrode 54 corresponding to each pixel, and impressing an electrical potential difference, in case the scan electrode 53 is chosen in order in pulse and the scan electrode 53 is chosen. Such selection is controlled by the controller 55.

[0093] In addition, in the case of a passive drive mold, it is required to carry out patterning of the cathode (cathode) and to carry out the separation for every Rhine. Pattern formation of the cathode is carried out by for example, mask vacuum deposition and the laser cutting method.

[0094] An example of a drive wave of the electrical potential difference impressed to the scan electrode 13 and a signal electrode 14 at drawing 10 is shown. In the drive wave shown in drawing, sufficient electrical potential difference V_s to emit light is impressed to the selected pixel. Moreover, the display concentration of a pixel is controlled by the wave of the pulse width doubled with the gradation to display. On the other hand, the electrical potential difference V_n below luminescence threshold voltage is impressed to the pixel which is not chosen.

[0095] In drawing 10, T_f shows one operate time. Here, the case where it drives by duty ratio 1/100 is described. When the organic electroluminescence display which consists of an organic EL device of an example 2 was driven on said conditions, white luminescence of an

all-points LGT was 100Cd/m²00. in driver voltage 20V.

[0096]

[Effect of the Invention] Above, according to this invention, all the organic layers could be formed using the applying method, especially the ink jet method, and the high definition organic electroluminescence display with high color purity with effectiveness higher than before has been offered by the manufacture approach in which big-screen-izing is possible that productivity is high.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the manufacture approach of the organic EL device of this invention.

[Drawing 2] It is the sectional view showing the manufacture approach of the organic EL device of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view showing the manufacture approach of the organic EL device of this invention.

[Drawing 4] It is the easy sectional view of the organic electroluminescence display of this invention.

[Drawing 5] It is the easy sectional view of the organic electroluminescence display of this invention.

[Drawing 6] It is the flat-surface perspective view showing the example of a configuration of the printer head for ink

jets used for manufacture of the organic EL device of this invention.

[Drawing 7] It is the sectional view of the nozzle part of the printer head for ink jets used for manufacture of the organic EL device of this invention.

[Drawing 8] It is drawing showing some organic electroluminescence displays of this invention.

[Drawing 9] It is the perspective view showing **** of the organic electroluminescence display of this invention.

[Drawing 10] It is drawing showing an example of a drive wave of the electrical potential difference by which a seal of approval is carried out to the electrode of the organic electroluminescence display of this invention.

[Description of Notations]

- 10 -- Head for ink jets
- 11 -- Nozzle plate
- 13 -- Diaphragm
- 15 -- Batch member
- 19 -- Ink room
- 21 -- *****
- 23 -- Feed hopper
- 25 -- Nozzle hole
- 26 -- ** ink layer
- 27 -- Ink installation hole
- 29 -- Piezoelectric device
- 31 -- Electrode
- 33 -- Nozzle side
- 52 -- Organic EL device
- 53 -- Scan electrode
- 54 -- Signal electrode

55 -- Controller
101 -- Pixel electrode (red)
102 -- Pixel electrode (green)
103 -- Pixel electrode (blue)
104 -- Transparence substrate
105 -- Septum
106 -- Luminous layer (red)
107 -- Luminous layer (green)
108 -- Luminous layer (blue)
109 -- Ink jet printing equipment
110 -- Ink jet head
113 -- Cathode
131 -- Scan electrode
132 -- Signal electrode
133 -- Common electrode
141 -- Pixel electrode
142 -- Switching TFT
143 -- Current TFT
120 -- A hole-injection layer or electron
hole transportation layer
401 -- Protective coat
501 -- Bus line
502 -- Protective group material
503 -- Seal
504 -- Sealing
505 -- Sealing material
506 -- Inert gas

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-208254

(P2000-208254A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコト (参考)

H 0 5 B 33/10
33/04
33/12
33/14
33/22

H 0 5 B 33/10
33/04
33/12
33/14
33/22

B
A
C

3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平11-4682

(22) 出願日

平成11年1月11日 (1999.1.11)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 宮下 悟

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 下田 達也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

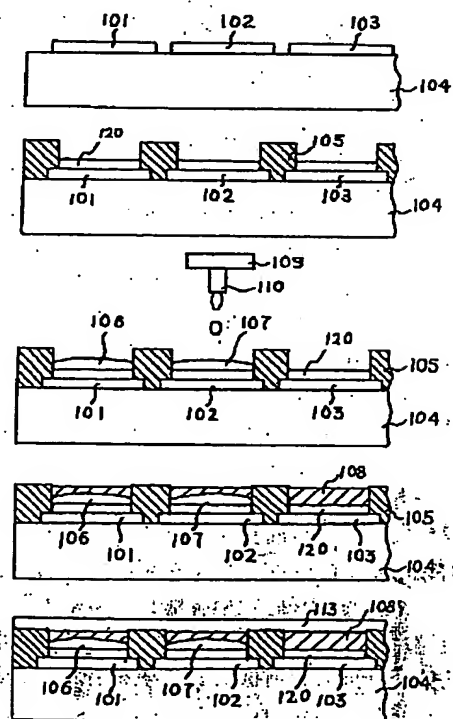
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子の製造方法および有機EL表示装置

(57) 【要約】

【課題】従来の塗布法を用いる有機EL素子の製造方法においては、有機層を積層する際相溶解が起こり、有機EL表示装置として発光効率が悪い、発色の色純度が悪い、パターン精度が悪いなどが問題であった。

【解決手段】正孔注入層にシランカップリング剤を入れ架橋した後、赤と緑の発光層はP.P.V前駆体溶液をインクジェットを用いてパターン形成した後加熱して共役化させる。その上全面に、青色発光層を塗布法で形成する。陰極も全面に形成し、T F Tで駆動する表示装置とする。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】正孔注入層または正孔輸送層と、発光層を、陽極および陰極で挟持した構造の有機EL素子の製造方法において、透明基板上に陽極として作用する画素電極を形成する工程と、有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層を形成する工程と、有機化合物からなる赤色、緑色の発光層をインクジェット方式によりパターン形成する工程と、有機化合物からなる青色の発光層を塗布法により形成する工程と、陰極を形成する工程とからなることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項2】前記基板上に画素以外を覆う分離膜を設ける事を特徴とする請求項1記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項3】少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体を塗布法により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項4】画素部分の陽極上に、少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体をインクジェット方式により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項5】少なくともポリパラフェニレンおよびその誘導体の前駆体を含有する液体を、インクジェット方式により成膜し、加熱して共役化させ前記赤色、緑色の発光層を形成することを特徴とする請求項1から4いずれか記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項6】前記青色発光層を、少なくともポリフルオレン誘導体を溶解させた液体を塗布し、乾燥させて形成することを特徴とする請求項1から5いずれか記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項7】陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする請求項1から6いずれか記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項8】陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成し、赤色、緑色の発光層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする請求項1から6いずれか記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項9】前記フロロカーボンガスがCF₄であることを特徴とする請求項7または8記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項10】前記フロロカーボンガスのプラズマを照射する前に酸素プラズマを照射することを特徴とする請求項7または8記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項11】請求項1から10いずれかに記載の製造方法で作成した有機EL素子を有することを特徴とする有機EL表示装置。

【請求項12】前記透明基板上に各画素を駆動するためのTFT素子が形成されていることを特徴とする請求項11記載の有機EL表示装置。

【請求項13】前記陰極上に保護膜が形成されていることを特徴とする請求項11または12記載の有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はテレビ、コンピュータなど情報機器、電気電子製品のディスプレイ部に使用する有機EL素子の製造方法および有機EL表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年液晶ディスプレイに替わる発光型ディスプレイとして有機物を用いた電界発光素子の開発が加速している。有機物を用いた有機EL素子としては、Appl. Phys. Lett. 51 (12), 21 September 1987の913ページに示されているように低分子を蒸着法で製膜する方法と、Appl. Phys. Lett. 71 (1), 7 July 1997の34ページから示されているように高分子を塗布する方法が主に開発されている。特に高分子系ではカラー化する際にインクジェット法を用いる事により、パターンニングが容易に出来る事から注目されている。この高分子を用いる場合には、正孔注入層または正孔輸送層を陽極と発光層の間に形成する事が多い。従来、前記バッファ層や正孔注入層としては導電性高分子、例えばポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体を用いる事が多かった。低分子系においては、正孔注入層または正孔輸送層として、フェニルアミン誘導体を用いる事が多かった。

【0003】また特開平10-153967に示されているように、発光層を高分子系材料のインクジェット方式によるパターン形成と、低分子系材料の蒸着法による積層構造で形成する方式も提言されている。

【0004】高分子層形成において、インクジェット法では塗布とパターンニングが一度に出来る。また用いる材料が必要最小限で済む。一方その外の塗布法では、用いる機械がスピンコーターなどの簡単なもので済む。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の塗布法を用いてパターンニング及び積層する場合、塗布液の溶媒が既に形成された有機膜を溶解する、いわゆる相溶性が問題となっている。発光効率を上げるための多層構造をとれず、不均一な連続膜となり、発光効率の著しい低下や場合によっては発光しない現象が起こっている。具体的には正孔注入層または正孔輸送層と赤色または緑色の発光層、赤色または緑色の発光層と青色の発光層。更には正孔注入層または正孔輸送層と青色の発光層の間で相溶解が発生する。

(3)

3

【0006】また、発光波長をシフトさせるために添加したドーパントが、膜が混ざり合ったために有効に機能せず、せっかく2種類以上の液体をパターン形成しても発光色が変わらないなどの課題があった。

【0007】そこで本発明の目的とするところは、全ての有機層を塗布法を用いて形成する際、有機層同士で相溶解することなく、設計通りの多層構造をパターン形成することにより、より効率の高い、より色純度の高い、より高精細の有機EL表示装置を提供するところにある、またその生産性が高く大画面化が可能な製造方法を提供するところにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】課題を解決するための手段1. 本発明の有機EL素子の製造方法は、孔注入層または正孔輸送層と、発光層を、陽極および陰極で挟持した構造の有機EL素子の製造方法において、透明基板上に陽極として作用する画素電極を形成する工程と、有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層を形成する工程と、有機化合物からなる赤色、緑色の発光層をインクジェット方式によりパターン形成する工程と、有機化合物からなる青色の発光層を塗布法により形成する工程と、陰極を形成する工程とからなることを特徴とする。本構成により、全ての有機層を塗布法で形成できる。

【0009】課題を解決するための手段2. 前記課題を解決するための手段1において、前記基板上に画素以外を覆う分離膜を設ける事を特徴とする。本構成により、多色の高精細を容易に達成できる。

【0010】課題を解決するための手段3. 前記課題を解決するための手段1または2において、少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体を塗布法により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする。本構成により、発光層と相溶しない、適切なイオン化ポテンシャルを持つ正孔注入層または正孔輸送層を容易に形成できる。

【0011】課題を解決するための手段4. 前記課題を解決するための手段1または2において、画素部分の陽極上に、少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体をインクジェット方式により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする。本構成により、画素部分にのみ、発光層と相溶しない、適切なイオン化ポテンシャルを持つ正孔注入層または正孔輸送層を、膜厚を正確に制御して容易に形成できる。

【0012】課題を解決するための手段5. 前記課題を解決するための手段1から4において、少なくともポリパラフェニレンおよびその誘導体の前駆体を含有する液体を、インクジェット方式により成膜し、加熱して共役化させ前記赤色、緑色の発光層を形成することを特徴とする。本構成により、正孔注入層または正孔輸送層およ

4

び、青色発光層と相溶しない、効率の良く色純度の高い赤色、緑色の発光層を容易に形成できる。

【0013】課題を解決するための手段6. 前記課題を解決するための手段1から5において、青色発光層を、少なくともポリフルオレン誘導体を溶解させた液体を塗布し、乾燥させて形成することを特徴とする。本構成により、正孔注入層または正孔輸送層および、赤色または緑色発光層と相溶しない、効率の良く色純度の高い青色の発光層を容易に形成できる。

【0014】課題を解決するための手段7. 前記課題を解決するための手段1から6において、陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする。本構成により、容易に正孔注入層または正孔輸送層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。正孔注入層または正孔輸送層と発光層の界面のエネルギーレベルのマッチングを取ることができ、発光効率の向上、および駆動電圧の低減を実現できる。

【0015】課題を解決するための手段8. 前記課題を解決するための手段1から6において、陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成し、赤色、緑色の発光層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする。本構成により、容易に正孔注入層または正孔輸送層および赤色、緑色の発光層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。

【0016】課題を解決するための手段9. 前記課題を解決するための手段7または8において、フロロカーボンガスがC₂F₄であることを特徴とする。本構成により、より効率的に正孔注入層または正孔輸送層および赤色、緑色の発光層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。

【0017】課題を解決するための手段10. 前記課題を解決するための手段7または8において、フロロカーボンガスのプラズマを照射する前に酸素プラズマを照射することを特徴とする。本構成により、より効率的に正孔注入層または正孔輸送層および赤色、緑色の発光層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。

【0018】課題を解決するための手段11. 本発明の有機EL表示装置は、手段1から10いずれかにの製造方法で作成した有機EL素子を有することを特徴とする。本構成により、効率が高く色純度の高い、高精細の有機EL表示装置を提供出来る。

【0019】課題を解決するための手段12. 前記課題を解決するための手段11において、透明基板上に各画素を駆動するためのTFT素子が形成されていることを特徴とする。本構成により、大画面化が可能で、効率が高く色純度の高い、高精細の有機EL表示装置を提供出来る。

【0020】課題を解決するための手段13. 前記課題を

(4)

5

を解決するための手段11において、陰極上に保護膜が形成されていることを特徴とする。本構成により、信頼性の高い有機EL表示装置を提供出来る。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機EL素子の製造方法、および有機EL素子を添付図面に示す好適実施例に基づいて詳細に説明する。

【0022】（実施例1）図1は本発明の有機EL素子の製造方法の第1実施例を示す。同図は3色のフルカラー有機EL素子の製造方法を示すものである。図に示すように、透明基板104上に画素電極101、102、103を形成する工程と、該各画素電極上に有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成する工程と、有機化合物からなる赤色発光層106、緑色発光層107をパターン形成する工程と、有機化合物からなる青色発光層108を形成する工程と、陰極113を形成する工程とを有する有機EL素子の製造方法であって、赤色と緑色の発光層の形成をインクジェット方式により行うことを特徴とする。

【0023】透明基板104は、支持体であると同時に光を取り出す面として機能する。したがって、透明基板104は、光の透過特性や熱的安定性等を考慮して選択される。透明基板材料としては、例えばガラス基板、透明プラスチック等が挙げられるが、耐熱性に優れることからガラス基板が好ましい。

【0024】まず、透明基板104上に、画素電極101、102、103を形成する。形成方法としては、例えばフォトリソグラフィ、真空蒸着法、スパッタリング法、パイロゾル法等が挙げられるが、フォトリソグラフィによるのが好ましい。画素電極としては透明画素電極が好ましく、透明画素電極を構成する材料としては、酸化スズ膜、ITO膜、酸化インジウムと酸化亜鉛との複合酸化物膜等が挙げられる。

【0025】次に、隔壁（バンク）105を形成し、上記の各透明画素電極間を埋める。これにより、コントラストの向上、発光材料の混色の防止、画素と画素との間からの光洩れ等を防止することができる。

【0026】隔壁105を構成する材料としては、EL材料の溶媒に対し耐久性を有するものであれば特に限定されず、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、感光性ポリイミド等の有機材料、液状ガラス等の無機材料等が挙げられる。また、隔壁105は、上記材料にカーボンブラック等を混入してブラックレジストとしてもよい。この隔壁105の形成方法としては、例えばフォトリソグラフィ等が挙げられる。

【0027】さらに該各画素電極上に、有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成する。まず、パターンニングした透明な陽極付き透明基板1上に、酸素プラズマまたはUV照射処理した後に、正孔注入層または正孔輸送層となりうる物質を製膜した。正孔注入

6

層または正孔輸送層として、ポリチオフェン誘導体を含む例を示した。ポリチオフェン誘導体として、バイエル社から発売されているバイترونPを用い、必要に応じPSS（ポリスチレンスルホン酸）を添加した。架橋させるシランカップリング剤としては、γグリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを用いた。溶媒としてメタノールとエトキシエタノールを適当量加え、これを透明電極を形成したガラス基板上にスピンコートした。さらに200℃真空状態で1時間過熱した。硬化した正孔注入層または正孔輸送層は、一般的な溶媒に不溶となった。膜厚は200nmであった。

【0028】さらに、各画素電極上に、所定のパターンで有機発光層を形成する。有機発光層は3色設けることが好ましく、このうち、赤色と緑色をインクジェット方式により形成することが好ましい。

【0029】図1の実施例では、画素電極101、102の上に、硬化した正孔注入層または正孔輸送層120を介して、各々インクジェット方式により赤色発光層106および緑色発光層107を形成した後、さらに200℃真空状態で1時間過熱した。膜厚は100nmであった。

【0030】ここで、インクジェット方式とは、発光材料を溶媒に溶解または分散させ吐出液としてインクジェットプリント装置109のヘッド110から吐出し、赤色、緑色、青色のような3原色またはその中間色のうち少なくとも1色の画素を形成することをいう。

【0031】かかるインクジェット方式によれば、微細なパターンニングを簡便にかつ短時間で行うことができる。また、吐出量の増減による膜厚の調整、またはインクの濃度調整による発色バランス、輝度等の発光能を容易かつ自由に制御することができる。

【0032】なお、有機発光材料が後述する共役高分子前駆体である場合には、インクジェット方式により各発光材料を吐出してパターンニングした後、加熱または光照射等によって前駆体成分を共役化（成膜）し、一般的な溶剤に不溶な発光層を形成できる。

【0033】発光層は有機化合物からなるものが好ましく、高分子有機化合物からなるものがより好ましい。有機化合物からなる発光層を設けることにより、低電圧で高輝度の面発光を可能にすることができる。また、発光材料の幅広い選択によりEL発光素子の合理的設計が可能となる。

【0034】特に高分子有機化合物は成膜性に優れ、また高分子有機化合物からなる発光層の耐久性は極めて良好である。また、可視領域の禁止帯幅と比較的高い導電性を有しており、なかでも共役系高分子はこのような傾向が顕著である。有機発光層材料としては、高分子有機化合物そのもの、または加熱等により共役化（成膜）する共役高分子有機化合物の前駆体等が用いられる。

【0035】共役化（成膜）する前の前駆体を発光材料

(5)

として用いる場合には、インクジェットの吐出液として表面張力や粘度等の調整が容易であり、精密なパターンニングが可能で、発光層の発光特性や膜性状を容易に制御することができる。

【0036】発光層を形成し得る有機化合物としては、例えばPPV（ポリ（パラフェニレンビニレン））またはその誘導体、PTV（ポリ（2,5-チエニレンビニレン））等のポリアルキルチオフェン、PFV（ポリ（2,5-フリレンビニレン））、ポリパラフェニレン、ポリアルキルフルオレン等のポリアリレンビニレン、ピラゾリンダイマー、キノリジンカルボン酸、ベンゾピリリウムパークロレート、ベンゾピラノキノリジン、ルブレン、フェナントロリンユウロピウム錯体等が挙げられ、これらを1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0037】これらのなかでも共役高分子有機化合物であるPPVまたはその誘導体が好ましい。PPVまたはその誘導体の共役化（成膜）前の前駆体は、水あるいは極性有機溶媒に可溶であり、インクジェット方式によるパターン形成に適している。また、高分子であるため光学的にも高品質で耐久性に優れた薄膜を得ることができる。さらに、PPVまたはその誘導体は強い蛍光を持ち、二重結合の π 電子がポリマー鎖上で非極化化している導電性高分子でもあるためPPVの薄膜は正孔注入輸送層としても機能し、高性能の有機EL素子を得ることができる。

【0038】さらに、高分子有機発光層材料を用いる場合の有機EL素子用組成物は、少なくとも1種の蛍光色素を含むことも可能である。これにより、発光層の発光特性を変化させることができ、例えば、発光層の発光効率の向上、または光吸収極大波長（発光色）を変える手段として有効である。

【0039】すなわち、蛍光色素は単に発光層材料としてではなく、発光機能そのものを担う色素材料として利用することができる。例えば、PPV等のような共役系高分子有機化合物分子上のキャリア再結合で生成したエキシトンのエネルギーをほとんど蛍光色素分子上に移すことができる。この場合、発光は蛍光量子効率が高い蛍光色素分子からのみ起こるため、EL素子の電流量子効率も増加する。したがって、有機EL素子用組成物中に蛍光色素を加えることにより、同時に発光層の発光スペクトルも蛍光分子のものとなるので、発光色を変えるための手段としても有効となる。

【0040】なお、ここでいう電流量子効率とは、発光機能に基づいて発光性能を考察するための尺度であって、下記式により定義される。

【0041】 $\eta_E = \text{放出されるフォトンエネルギー} / \text{入力電気エネルギー}$

そして、蛍光色素のドーピングによる光吸収極大波長の変換によって、色純度の高い赤色、緑色を発光させることが

でき、その結果フルカラー表示装置を得ることが可能となる。さらに蛍光色素をドーピングすることにより、EL素子の発光効率を大幅に向上させることができる。

【0042】赤色発光層に用いられる蛍光色素としては、レーザー色素のDCMあるいはローダミンまたはローダミン誘導体、ペリレン等を用いることができる。これらの蛍光色素は、低分子であるため溶媒に可溶であり、またPPV等と相溶性がよく、均一で安定した発光層の形成が容易である。ローダミン誘導体蛍光色素としては、例えばローダミンB、ローダミンBベース、ローダミン6G、ローダミン101過塩素酸塩等が挙げられ、これらを2種以上混合したものであってもよい。

【0043】また、緑色発光層に用いられる蛍光色素としては、キナクリドン、ルブレン、DCJTおよびそれらの誘導体が挙げられる。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため溶媒に可溶であり、またPPV等と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【0044】次いで、図1に示すように青色発光層108を赤色発光層106、緑色発光層107および画素電極103の上に形成する。これにより、赤、緑、青の3原色を形成するのみならず、赤色発光層106および緑色発光層107と隔壁105との段差を埋めて平坦化することができる。これにより、上下電極間のショートを実に防ぐことができる。青色発光層の膜厚を調整することで、青色発光層は赤色発光層および緑色発光層との積層構造において、電子注入輸送層として作用し、青色には発光しない。

【0045】かかる青色発光層108の形成方法としては特に限定されず、湿式法として一般的なスピコート法またはインクジェット法でも形成可能である。本実施例では青色発光層108として、ポリジ옥チルフルオレンのキシレン溶液をスピコートして、80℃で1時間乾燥し100nmの膜厚とした。

【0046】青色発光層としては他にポリフルオレン誘導体であるポリジヘキシルフルオレンや、その他の重合基との共重合体が挙げられ、青色蛍光色素や電子注入輸送機能を持つ有機化合物を添加してもよい。

【0047】電子注入輸送層を形成し得る有機化合物としては、PBD、OXD-8等のオキサジアゾール誘導体、DSA、アルミキノリノール錯体、Bebq、トリアゾール誘導体、アゾメチン錯体、ポルフィン錯体、ベンゾオイキジアゾール錯体等が挙げられる。

【0048】本実施例のように、有機発光層のうち2色をインクジェット方式により形成し、他の1色を従来の塗布方法により形成することにより、インクジェット方式にあまり適さない発色材料であっても、インクジェット方式に用いられる他の有機発光材料と組合せることによりフルカラー有機EL素子を形成することができるため、設計の幅が広がる。インクジェット方式以外の従来

(6)

9

の塗布方法としては、印刷法、転写法、ディッピング法、スピンコート法、キャスト法、キャピラリー法、ロールコート法、バーコート法等が挙げられる。

【0049】最後に、陰極（対向電極）113を形成し、本発明の有機EL素子が作製される。陰極113としては金属薄膜電極が好ましく、陰極を構成する金属としては、例えばMg、Ag、Al、Li等が挙げられる。また、これらの他に仕事関数の小さい材料を用いることができ、例えばアルカリ金属や、Ca等のアルカリ土類金属およびこれらを含む合金を用いることができる。また金属のフッ素化合物も適応できる。このような陰極113は蒸着法およびスパッタ法等により設けることができる。

【0050】さらに、図4に示すように陰極113の上に保護膜401が形成されていてもよい。保護膜401を形成することにより、陰極113および各発光層106、107、108の劣化、損傷および剥離等を防止することができる。

【0051】このような保護膜401の構成材料としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、液状ガラス等が挙げられる。また、保護膜401の形成方法としては、例えばスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、キャピラリー法等が挙げられる。

【0052】本発明の有機EL素子の製造方法において使用されるインクジェット用ヘッドの構造を第6図および第7図に示す。当該インクジェット用ヘッド10は、例えばステンレス製のノズルプレート11と振動板13とを備え、両者は仕切部材（リザーバプレート）15を介して接合されている。

【0053】ノズルプレート11と振動板13との間には、仕切部材15によって複数のインク室19と液溜り21とが形成されている。インク室19および液溜り21の内部は本発明の組成物で満たされており、インク室19と液溜り21とは供給口23を介して連通している。さらに、ノズルプレート11には、インク室19から組成物をジェット状に噴射するためのノズル孔25が設けられている。一方、インクジェット用ヘッド10には、液溜り21に組成物を供給するためのインク導入孔27が形成されている。また、振動板13のインク室19に対向する面と反対側の面上には、前記空間19の位置に対応させて圧電素子29が接合されている。

【0054】この圧電素子29は1対の電極31の間に位置し、通電すると圧電素子29が外側に突出するように撓曲し、同時に圧電素子29が接合している振動板13も一体となって外側に撓曲する。これによってインク室19の容積が増大する。したがって、インク室19内に増大した容積分に相当する組成物が液溜り21から供給口23を介して流入する。

【0055】次に、圧電素子29への通電を解除する

10

と、該圧電素子29と振動板13はともに元の形状に戻る。これにより空間19も元の容積に戻るためインク室19内部の組成物の圧力が上昇し、ノズル孔25から基板に向けて組成物が噴出する。

【0056】なお、ノズル孔25の周辺部には、組成物の飛行曲がり・孔詰まりを防止するために撥インク層26が設けられている。すなわち、ノズル孔25の周辺部は、第7図に示すように例えばN-テトラフルオロエチレン共析メッキ層からなる撥インク層26が設けられている。

【0057】このようなヘッドを用いて、例えば赤色、緑色に対応する組成物を所定のパターンで吐出することにより各有機発光層を設け、画素を形成することができる。

【0058】本発明の有機EL素子の製造方法において、インクジェット方式に用いられる有機発光材料組成物は、以下のような特性を有するものを用いることができる。

【0059】前記組成物は、インクジェット用ヘッドに設けられた該組成物を吐出するノズルのノズル面33を構成する材料に対する接触角が30度～170度であることが好ましく、35度～65度がより好ましい。組成物がこの範囲の接触角を有することにより組成物の飛行曲がりを抑制することができ、精密なパターンニングが可能となる。

【0060】すなわち、この接触角が30度未満である場合、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、組成物を吐出する際、組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した組成物と吐出しようとする付着物との相互間に引力が働くため、組成物は不均一な力により吐出されることになり目標位置に到達できない所謂飛行曲がりが生じ、また飛行曲がり頻度も高くなる。また、170度を超えると、組成物とノズル孔との相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないため組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0061】ここで飛行曲がりとは、組成物を前記ノズルから吐出させたとき、ドットの着弾した位置が、目標位置に対し50 μ m以上のずれを生じることをいう。また、飛行曲がり頻度とは、周波数7200Hzで連続吐出したとき上記の飛行曲がりが生じるまでの時間をいう。飛行曲がりは、主にノズル孔の濡れ性が不均一である場合や組成物の固型成分の付着による目詰り等によって発生し、ヘッドをクリーニングすることにより解消することができる。この飛行曲がり頻度が高いほど頻繁なヘッドクリーニングが必要となり、インクジェット方式によるEL素子の製造効率を低下させる組成物であるといえる。実用レベルでは飛行曲がり頻度は1000秒以上であることが必要である。このような飛行曲がりが防

(7)

11

止されることにより、高精細なパターンニングも可能であり、しかも精度よく行うことができる。

【0062】また、前記組成物の粘度は1 cp～20 cpであることが好ましく、2 cp～4 cpであることがより好ましい。組成物の粘度が1 cp未満である場合、前記前駆体および蛍光色素の材料中の含有量が過小となり、形成された発光層が十分な発色能を発揮し得なくなる。一方、20 cpを超える場合、ノズル孔から組成物を円滑に吐出させることができず、ノズル孔径を大きくする等の装置の仕様を変更しない限りパターンニングが困難となる。さらに、粘度が大きい場合、組成物中の固型分が析出し易く、ノズル孔の目詰りの発生頻度が高くなる。

【0063】また、前記組成物は表面張力が20 dyne/cm～70 dyne/cmであることが好ましく、25 dyne/cm～40 dyne/cmがより好ましい。この範囲の表面張力にすることにより、上述した接触角の場合と同様、飛行曲がりを抑制し、飛行曲がり頻度を低く抑えることができる。表面張力が20 dyne/cm未満であると、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、上記接触角の場合と同様飛行曲がりが生じ、飛行曲がり頻度が高くなる。また、70 dyne/cmを超えるとノズル先端でのメニスカス形状が安定しないため、組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0064】また、本発明の有機EL素子の製造方法に適する有機発色材料組成物は、上述した接触角、粘度および表面張力について少なくとも1つについて数値範囲を満足するものであればよく、2以上の任意の組合せの特性について条件を満足するもの、さらにはすべての特性について満足するものがさらに好ましい。

【0065】(実施例2) 図2は、本発明の有機EL素子の製造方法の第2実施例を示す図である。

【0066】本実施例では、第1実施例と同様に透明基材104上に画素電極101、102、103、および隔壁105を設けた後、インクジェット方式により有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成した。200℃窒素雰囲気中で2時間加熱した後の膜厚は50 nmであった。

【0067】正孔注入層または正孔輸送層を構成する材料、および液組成は実施例1と同じであるが、インクジェット方式で形成する点で上記第1実施例と相異なる。このように正孔注入輸送層または正孔輸送層を形成することにより、高精細なパターンであっても、確実に膜厚の制御性良く、有機薄膜を形成できる。

【0068】さらに、上記実施例1と同様にインクジェット方式により赤色発光層106、緑色発光層107を設け、その上に青色発光層108を積層した。陰極113を形成することにより本発明の有機EL素子を得ることができた。赤色発光層106、緑色発光層107、青色発光層108、陰極113の構成材料、および形成方法は実施例1と同様である。

12

【0069】(実施例3) 本実施例では、陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成した後に、酸素プラズマを照射し、更にフッ素カーボンガスのプラズマを照射した例を示す。プラズマ発生装置としては、真空中でプラズマを発生する装置でも、大気圧中でプラズマを発生する装置でも同様に用いる事が出来る。

【0070】まず、画素間にポリイミドから成る有機膜を形成し、次に画素部のITO電極極上にインクジェット法にてバイエル社製パイトロンPを吐出し成膜し200℃にて1時間焼成した。次にこの上に酸素プラズマおよびCF4プラズマ処理を施して、次にこれら画素の内、緑色画素となる画素上に、PPV前駆体をDMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。次に赤色画素となる画素上に、ローダミン1を混合したPPV前駆体を、DMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。150℃で加熱硬化させた後、全面にポリジ옥チルフルオレンのキシレン溶液をインクジェット法にて吐出乾燥した。

【0071】その上にCaを200 nmの膜厚で真空加熱蒸着により積層し、さらにAlを800 nmの膜厚でスパッタ法により積層して陰極とした。最後に陰極から電線を引きだし、さらに陰極上にエポキシ樹脂からなる保護膜により封止を施し、有機EL素子を完成した。

【0072】通常ITOの仕事関数は4.8 eV程度であり、正孔注入層または正孔輸送層は4.8～5.4 eV程度である。この上にフッ素化合物層を形成する事でこの表面でのイオン化ポテンシャルを5.7 eV程度まで高められた。このため発光材料とほぼ同等のイオン化ポテンシャルとなり、発光層と正孔輸送層とのエネルギーギャップが小さくなり、正孔注入がスムーズに行われた。その結果エネルギー効率の高い有機EL素子を提供できた。

【0073】(実施例4) まず、画素間にポリイミドから成る有機膜を形成し、次に画素部のITO電極極上にスピンコート法にてバイエル社製パイトロンPを吐出し成膜し200℃にて1時間焼成した。次に、緑色画素となる画素上に、PPV前駆体をDMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。次に赤色画素となる画素上に、ローダミン1を混合したPPV前駆体を、DMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。

【0074】窒素中200℃で2時間加熱し、共役化させた後、この上にCF4プラズマ処理を施した。次に、全面にポリジ옥チルフルオレンのキシレン溶液をスピンコート法にて塗布し、乾燥させた。その上にフッ化リチウムを200 nmの膜厚で真空加熱蒸着により積層し、さらにAlを800 nmの膜厚で真空加熱蒸着法により積層して陰極とした。最後に陰極から電線を引きだし、

(8)

13

さらに陰極上にエポキシ樹脂からなる保護膜により封止を施し、有機EL素子を完成した。

【0075】通常ITOの仕事関数は4.8 eV程度であり、正孔注入層または正孔輸送層は4.8~5.4 eV程度である。エネルギーギャップが一番大きい発光層は青色発光材料である。正孔注入層または正孔輸送層上にフッ素化層を形成する事でこの表面でのイオン化ポテンシャルを5.7 eV程度まで高められた。このため青色発光材料とほぼ同等のイオン化ポテンシャルとなり、青色発光層と正孔輸送層とのエネルギーギャップが小さくなり、正孔注入がスムーズに行われた。

【0076】また、インクジェット法を用いてパターン形成する際、表面がフッ素化されていると、インクによる成膜が均質にできない状況が発生する場合がある。本実施例においては、緑色画素と赤色画素が大変制御性よく、パターン形成できた。また、青色発光材料はスピコートで形成したため、全面均質に成膜できた。

【0077】その結果、製造歩留まりが高く、エネルギー効率の高い有機EL素子を提供できた。

【0078】(実施例5)図3は、本発明の有機EL素子の製造方法の第5実施例を示す図である。

【0079】本実施例では、第1実施例と同様に透明基材104上に画素電極101、102、103、をパターン形成した後、隔壁を設けずに、スピコート法を用いて有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成した。200℃窒素雰囲気中で2時間加熱した後の膜厚は100 nmであった。

【0080】正孔注入層または正孔輸送層を構成する材料、および液組成は実施例1と同じであるが、形成方法はこれに限定されず、例えばインクジェット方式、ディッピング法、スピコート法、キャスト法、キャピラリー法、ロールコート法、バーコート法等であってもよい。

【0081】さらに、上記実施例1と同様にインクジェット方式により赤色発光層106、緑色発光層107を設け、その上に青色発光層108を積層した。陰極113を形成することにより本発明の有機EL素子を得ることができた。赤色発光層106、緑色発光層107、青色発光層108、陰極113の構成材料、および形成方法は実施例1と同様である。

【0082】本実施例は、画素以外を覆う分離層を設けない点で上記第1実施例と相異なる。分離層を設けないため、製造効率が格段に向上する。精細度を余り必要としないディスプレイであれば、この方法で十分製造可能であり、低コスト化や大面積化に優れている。

【0083】(実施例6)図5は、本発明の有機EL表示装置の実施例を示す図である。

【0084】本実施例では、ガラス基板104上にAl製のバスライン(ゲート線)501をフォトリソパターニングにより設け、その上に図示しない薄膜トランジ

14

スタを形成し、101(赤)、102(緑)、103

(青)のITO透明画素電極を形成した。隔壁105を設けた後、スピコート法により有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成した。発光層106(赤)、107(緑)をインクジェット方式により形成し、青色発光層108をスピコート法により形成した。次に、陰極113を真空蒸着法により設け、前述の第1実施例と同様の有機EL素子を製造した。

【0085】さらに、保護基材502をガラス基板104に周辺シール503を介して固定するように貼り合わせた。次に、これをアルゴンガス等のような不活性ガス雰囲気中で、封孔504から不活性ガス506を導入し、最後に封孔504を封孔材505でシールする。不活性ガス506を封入しシールすることにより、水分等の外部からの汚染や環境変化から有機EL素子を防護することができ、有機EL表示装置の発光特性を維持することができる。封孔材505は、不活性ガス506を透過しない材料で構成されていることが好ましい。

【0086】陰極113を形成する際、ゲート線501とのコンタクトが取れるよう配置した。ゲート線501は、表示画素の選択のために該表示画素毎に設けられたTFTのオン・オフを行単位で制御する役割を果たす。書き込み時には、1つの行のゲート線501の電位を選択レベルにし、この行のTFTを導通状態にする。このとき、各列のソース電極配線(図示せず)から対応する画素の映像信号電圧を供給すれば、映像信号電圧はTFTを通して画素電極に到達し、信号電圧レベルにまで画素に溜まった電荷を充電または放電することができる。

【0087】陰極をパターン形成する必要が無いため、高精細化が可能であった。また、各画素は5V以下の低電圧でも100 Cd/m²以上の輝度が得られた。デューティー駆動ではないため、画素数や画面サイズに拘束されず、対角10インチ以上の大画面の有機EL表示装置でも、低消費電力で駆動可能である。

【0088】本発明のアクティブマトリクス型有機EL表示装置の上記実施例では、スイッチング素子として薄膜トランジスタが用いられているが、これに限定されるものではなく、他の種類のスイッチング素子、二端子素子、例えばMIM等のスイッチング素子を用いることも可能である。さらにパッシブ駆動、スタティック駆動(静止画、セグメント表示)も可能である。

【0089】また、1画素につきスイッチング素子は1つに限られず、1画素に複数のスイッチング素子を備えるものであってもよい。図8に、1画素にスイッチング素子を複数個有する有機EL表示装置の一例を示す。ここで、スイッチング薄膜トランジスタ142は、走査電極131の電位に応じて信号電極132の電位をカレント薄膜トランジスタ143に伝達し、カレント薄膜トランジスタ143は、共通電極133と画素電極141との導通を制御する役割を果たしている。

(9)

15

【0090】次に、本発明の有機EL素子を用いたパッシブマトリクス（単純マトリクス）型有機EL表示装置の一例を図に基づいて説明する。

【0091】図9は、本発明の有機EL表示装置の概略部分拡大断面図である。図に示すように、本実施例の有機EL表示装置は、有機EL素子を製造する際に、短冊状に形成された走査電極53と信号電極54とが、有機EL素子52を介して互いに直交するよう配置されている。

【0092】このようなパッシブマトリクス型の駆動は、パルスの走査電極53を順番に選択し、その走査電極53を選択する際、各画素に対応する信号電極54を選んで電圧を印加することにより行われる。そのような選択はコントローラ55により制御される。

【0093】なお、パッシブ駆動型の場合には、カソード（陰極）がパターンニングされ、各ラインごとにセパレートしていることが必要である。陰極は、例えばマスク蒸着法、レーザーカッティング法によりパターン形成される。

【0094】図10に走査電極13および信号電極14に印加される電圧の駆動波形の一例を示す。図に示す駆動波形において、選択された画素には発光するのに十分な電圧 V_s を印加する。また、表示する階調に合わせたパルス幅の波形により、画素の表示濃度を制御する。一方、選択されない画素には発光閾値電圧以下の電圧 V_n を印加する。

【0095】図10において、 T_f は1操作時間を示している。ここではデューティ比 $1/100$ で駆動した場合について述べる。実施例2の有機EL素子からなる有機EL表示装置を前記条件で駆動したところ、全点灯の白色発光は、駆動電圧20Vで $100\text{Cd}/\text{m}^2$ 0.であった。

【0096】

【発明の効果】以上本発明によれば、全ての有機層を塗布法特にインクジェット法を用いて形成でき、生産性が高く大画面化が可能な製造方法で、従来より効率の高い、色純度の高い、高精細な有機EL表示装置を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。

【図3】本発明の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。

【図4】本発明の有機EL表示装置の簡単な断面図である。

【図5】本発明の有機EL表示装置の簡単な断面図である。

【図6】本発明の有機EL素子の製造に用いられるイン

16

クジェット用プリンタヘッドの構成例を示す平面斜視図である。

【図7】本発明の有機EL素子の製造に用いられるインクジェット用プリンタヘッドのノズル部分の断面図である。

【図8】本発明の有機EL表示装置の一部を示す図である。

【図9】本発明の有機EL表示装置の概容を示す斜視図である。

【図10】本発明の有機EL表示装置の電極に印可される電圧の駆動波形の一例を示す図である。

【符号の説明】

10…インクジェット用ヘッド

11…ノズルプレート

13…振動板

15…仕切部材

19…インク室

21…液溜り

23…供給口

25…ノズル孔

26…撥インク層

27…インク導入孔

29…圧電素子

31…電極

33…ノズル面

52…有機EL素子

53…走査電極

54…信号電極

55…コントローラ

101…画素電極（赤）

102…画素電極（緑）

103…画素電極（青）

104…透明基板

105…隔壁

106…発光層（赤）

107…発光層（緑）

108…発光層（青）

109…インクジェットプリント装置

110…インクジェットヘッド

113…陰極

131…走査電極

132…信号電極

133…共通電極

141…画素電極

142…スイッチングTFT

143…カレントTFT

120…正孔注入層または正孔輸送層

401…保護膜

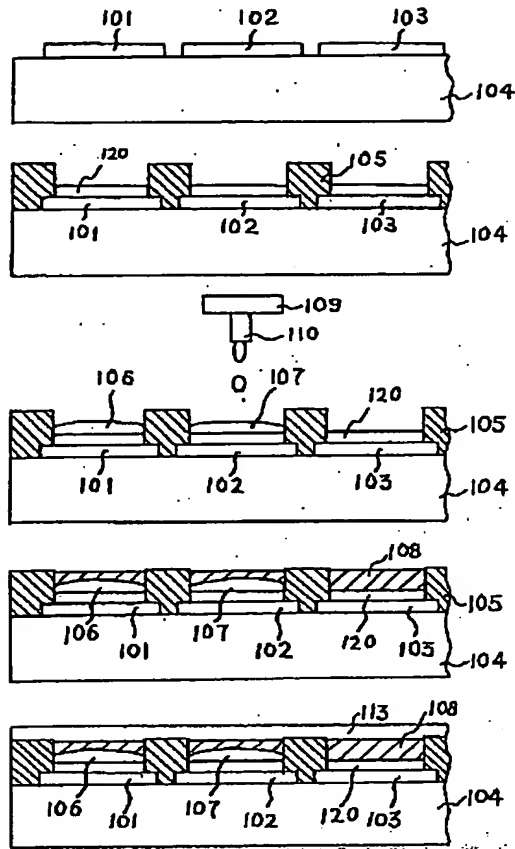
501…バスライン

502…保護基材

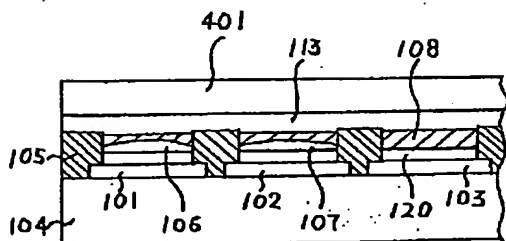
503...シール
504...封孔

17

【図1】



【図4】

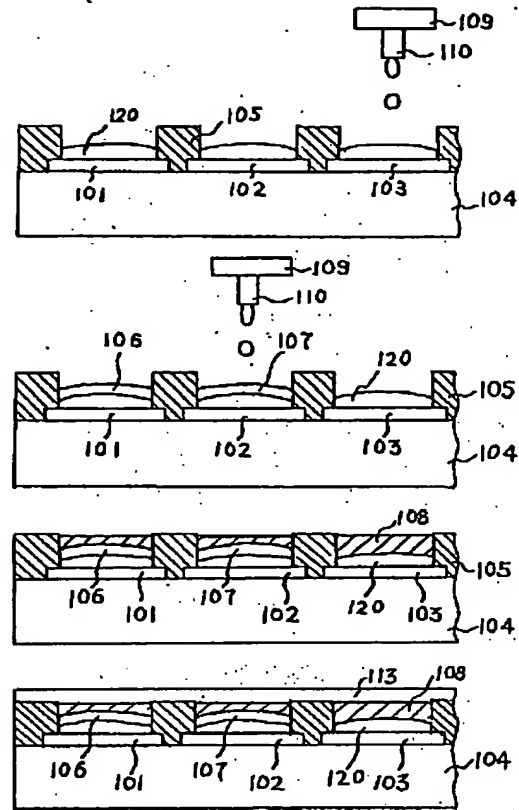


(10)

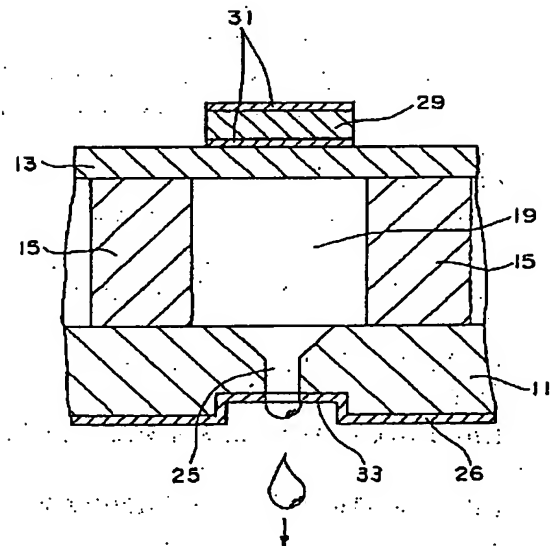
505...封孔材
506...不活性ガス

18

【図2】

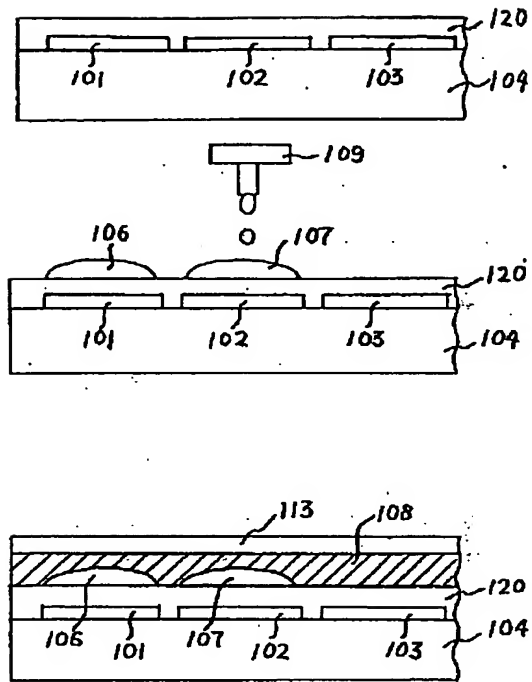


【図7】

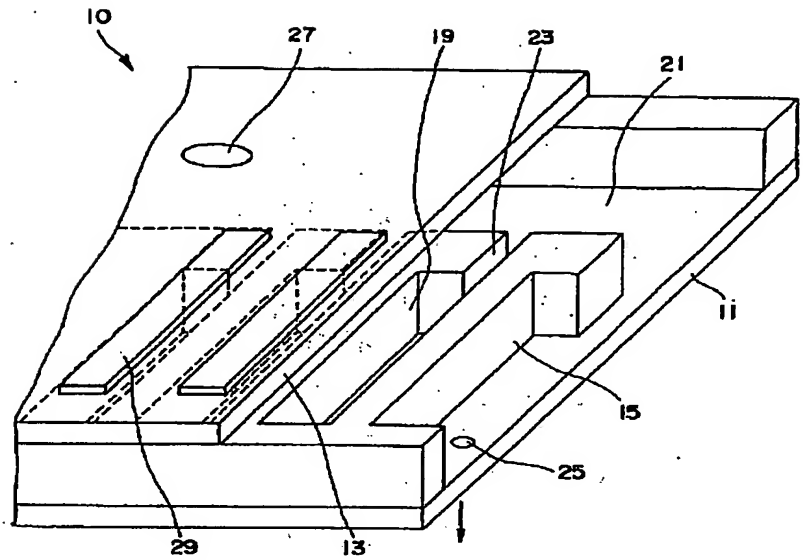


(11)

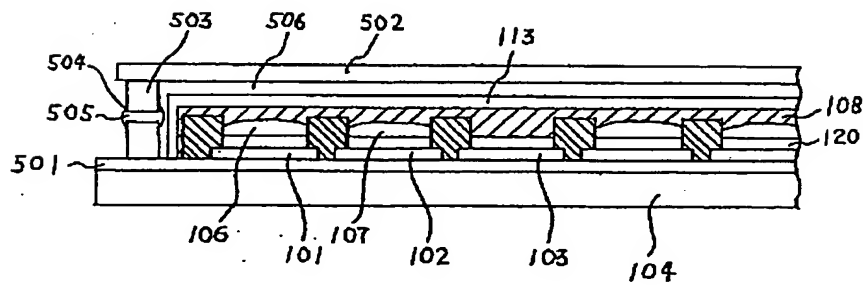
【図3】



【図6】

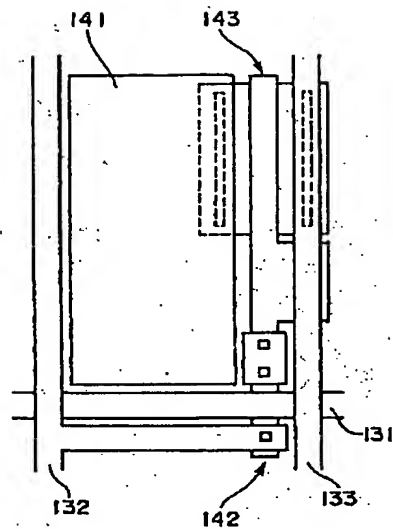


【図5】

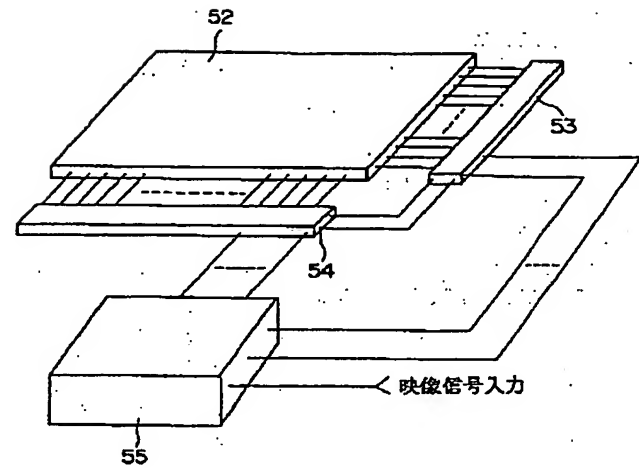


(12)

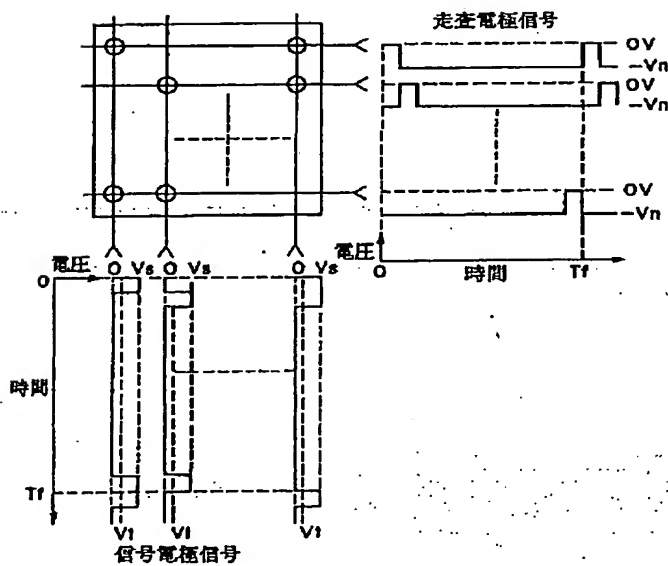
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 木口 浩史
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 小林 英和
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 CA01 CB01
DA01 DB03 EB00 FA01